

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle**  
Bureau international



**(43) Date de la publication internationale**  
**12 septembre 2002 (12.09.2002)**

**PCT**

**(10) Numéro de publication internationale**  
**WO 02/069713 A1**

**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A01N 43/40**  
// (A01N 43/40, 59:26, 57:12)

**(74) Mandataire : AVENTIS CROPS SCIENCE S.A.; Département Propriété Industrielle, 14-20, rue Pierre Baizet, B.P. 9163, F-69263 Lyon Cedex 09 (FR).**

**(21) Numéro de la demande internationale :**

PCT/FR02/00514

**(22) Date de dépôt international :**

12 février 2002 (12.02.2002)

**(25) Langue de dépôt :**

français

**(26) Langue de publication :**

français

**(30) Données relatives à la priorité :**

01/03139 8 mars 2001 (08.03.2001) FR

**(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : AVENTIS CROPS SCIENCE S.A. [FR/FR]; 55, avenue René Cassin, F-69009 Lyon (FR).**

**(72) Inventeurs; et**

**(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HOLAH, David, Stanley [GB/GB]; 4 Greenend Farm Cottages, Sixmile Bottom Road, West Wrating, Cambridgeshire CB1 5NE (GB). DANCER, Jane, Elizabeth [GB/GB]; 16 John Street, CB1 1DT Cambridge (GB). LATORSE, Marie-Pascale [FR/FR]; Lieu Dit "La Poste" - RN7, F-69490 Saint Romain De Popey (FR). MERCER, Richard [GB/FR]; 14, rue du Domaine, F-69130 Ecully (FR).**

**(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**

**(84) États désignés (regional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**

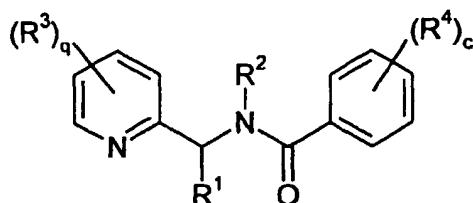
**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ,

*[Suite sur la page suivante]*

**(54) Title: FUNGICIDE COMPOSITIONS**

**(54) Titre : COMPOSITIONS FONGICIDES**



**(57) Abstract:** The invention concerns fungicide compositions comprising: a) at least a pyridylmethylbenzamide derivative of formula (I), wherein the various radicals are such as defined in the description and b) at least a compound (II) which is a phosphorous acid derivative, or phosphorous acid

itself and their alkaline, alkaline-earth or metal salts. The invention also concerns a preventive or curative method for fighting against phytopathogenic fungi of crops, characterised in that it consists in applying on the aerial parts of plants an efficient and non-phytotoxic amount of said fungicide compositions.

**(57) Abrégé :** Compositions fongicides comprenant: a) au moins un dérivé de pyridylméthylbenzamide de formule (I), dans laquelle les différents radicaux sont tels que définis dans la description et b) au moins un composé (II) qui est un dérivé de l'acide phosphoreux, ou l'acide phosphoreux lui-même ainsi que leurs sels alcalins, alcalino-terreux ou métalliques. Procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique sur les parties aériennes des végétaux une quantité efficace et non phytotoxique d'une de ces compositions fongicides.

WO 02/069713 A1



*VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)*  
— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

**Publiée :**

— *avec rapport de recherche internationale*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## COMPOSITIONS FONGICIDES

5 [0001] La présente invention a pour objet de nouvelles compositions fongicides comprenant au moins un dérivé de pyridylméthylbenzamide et au moins un dérivé de l'acide phosphoreux, compositions destinées notamment à la protection des cultures. Elle concerne également un procédé pour protéger les cultures contre les maladies fongiques par application de ces compositions.

10

[0002] On connaît, notamment par la demande de brevet européen EP-A-1 056 723, des composés de type pyridylméthylbenzamide à action fongicide, permettant de prévenir la croissance et le développement de champignons phytopathogènes qui attaquent ou sont susceptibles d'attaquer les cultures.

15

[0003] D'autre part des composés fongicides dérivés de l'acide phosphoreux sont déjà connus largement dans le domaine du traitement des maladies phytopathogènes des cultures. De tels dérivés sont par exemple l'acide phosphoreux lui-même et ses sels alcalins ou alcalino-terreux, ainsi que les phosphites métalliques tel que le fosetyl-Al, 20 tel que décrit dans "The Pesticide Manual", a World Compendium, 11<sup>ème</sup> édition, C. D. S. Tomlin, British Crop Protection Council, page 629-630.

25 [0004] Cependant, il est toujours souhaitable d'améliorer les produits utilisables par l'agriculteur pour lutter contre les maladies fongiques des cultures, et notamment contre les mildious.

[0005] Il est également toujours souhaitable de réduire les doses de produits chimiques épandus dans l'environnement pour lutter contre les attaques fongiques des cultures, notamment en réduisant les doses d'application des produits.

30

[0006] Il est enfin toujours désirable d'augmenter le nombre de produits antifongiques à la disposition de l'agriculteur afin que celui-ci trouve parmi eux le mieux adapté à son usage particulier.

[0007] Un but de l'invention est donc de fournir une nouvelle composition fongicide, utile pour les problèmes exposés ci-dessus.

[0008] Un autre but de l'invention est de proposer une nouvelle composition fongicide utile dans le traitement préventif et curatif des maladies fongiques, par exemple des solanées, des céréales et de la vigne.

[0009] Un autre but de l'invention est de proposer une nouvelle composition fongicide présentant une efficacité améliorée contre les mildious, les oïdiums, les rouilles, les botrytis des céréales, des solanées et de la vigne.

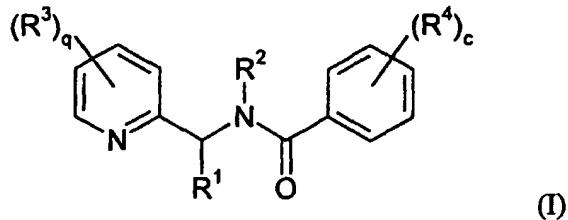
[0010] Un autre but de l'invention est de proposer une nouvelle composition fongicide présentant une efficacité améliorée contre le mildiou et/ou l'oïdium et/ou le botrytis de la vigne.

15

[0011] Il a maintenant été trouvé que ces buts pouvaient être atteints en totalité ou en partie grâce aux compositions fongicides selon la présente invention.

[0012] La présente invention a donc pour objet en premier lieu des compositions fongicides comprenant :

a) au moins un dérivé de pyridylméthylbenzamide de formule (I) :



25

dans laquelle :

- $R^1$  est choisi parmi l'atome d'hydrogène, un radical alkyle éventuellement substitué et un radical acyle éventuellement substitué ;

- $R^2$  est choisi parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle éventuellement substitué ;

30

- $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, sont indépendamment choisis parmi un atome d'halogène, le radical hydroxy, le radical cyano, le radical nitro, le radical  $-SF_5$ , le radical trialkylsilyle, un radical amino éventuellement substitué, un radical

acyle, et un groupement E, OE ou SE, dans lequel E est choisi parmi un radical alkyle, alkényle, alkynyle, cycloalkyle, cycloalkényle, aryle et hétérocyclyle, chacun d'eux pouvant être éventuellement substitué ;

- c représente 0, 1, 2, 3 ou 4 ;
- 5 • q représente 0, 1, 2, 3 ou 4 ;

ainsi que leurs éventuels isomères optiques et/ou géométriques, tautomères et sels d'addition à un acide ou une base, acceptables dans le domaine de l'agriculture ;

et

10

b) au moins un composé (II) qui est un dérivé de l'acide phosphoreux, ou l'acide phosphoreux lui-même ainsi que leurs sels alcalins, alcalino-terreux ou métalliques.

15 [0013] Dans les définitions des composés de formule (I) exposés ci-dessus, les différents radicaux et termes chimiques employés ont, sauf précision contraire, les significations suivantes :

- "alkyle" ou alkyl- désigne un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- 20 • "alkényle" désigne un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et une insaturation sous forme de double liaison ;
- "alkynyle" désigne un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et une insaturation sous forme de triple liaison ;
- "alkoxy" désigne un radical alkyl-oxy ;
- 25 • "acyl" désigne le radical formyle ou un radical alkoxy carbonyle ;
- "cycloalkyle" désigne un radical hydrocarboné cyclique saturé, contenant de 3 à 8 atomes de carbone ;
- "aryle" désigne un radical phényle ou naphtyle ;
- "hétérocyclyle" désigne un radical cyclique, insaturé ou totalement ou 30 partiellement saturé, contenant de 3 à 8 atomes, choisis parmi carbone, azote, soufre et oxygène, par exemple et de manière non limitative, pyridyle, pyridinyle, quinolyle, furyle, thiényle, pyrrolyle, oxazolinyle ;
- le terme "éventuellement substitué" signifie que les radicaux ainsi qualifiés peuvent être substitués par un ou plusieurs radicaux choisis parmi 35 chlore, brome, fluor, iodé, alkyle, alkoxy, hydroxy, nitro, amino, cyano et acyle.

[0014] Les composés de formule (I) sont par exemple décrits dans la demande de brevet EP-A-1 056 723 et, parmi ceux-ci, on préférera les composés possédant l'une des caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, sont indépendamment choisis parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle éventuellement substitué ;
- $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, sont indépendamment choisis parmi un atome d'halogène, le radical hydroxy, le radical nitro, un radical amino éventuellement substitué, un radical acyle, et un groupement E, OE ou SE, dans lequel E est choisi parmi un radical alkyle, cycloalkyle, phényle et hétérocyclyle, chacun d'eux pouvant être éventuellement substitué ;
- c représente 0, 1, 2 ou 3 ;
- q représente 0, 1, 2 ou 3 ;

ainsi que leurs éventuels isomères optiques et/ou géométriques, tautomères et sels d'addition à un acide ou une base, acceptables dans le domaine de l'agriculture.

15

[0015] Parmi les composés de formule (I), on préférera encore les composés possédant les caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, sont indépendamment choisis parmi l'atome d'hydrogène et un radical méthyle ou éthyle ;
- $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, sont indépendamment choisis parmi un atome d'halogène, le radical nitro, un radical amino éventuellement substitué et un radical alkyle, cycloalkyle, phényle ou hétérocyclyle, chacun d'eux pouvant être éventuellement substitué ;
- c représente 1 ou 2 ;
- q représente 1 ou 2 ;

ainsi que leurs éventuels isomères optiques et/ou géométriques, tautomères et sels d'addition à un acide ou une base, acceptables dans le domaine de l'agriculture.

[0016] Plus particulièrement, les composés de formule (I) possèdent les caractéristiques suivantes :

- $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun l'atome d'hydrogène ;
- $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, sont indépendamment choisis parmi un atome d'halogène, le radical nitro, un radical alkyle et le radical trifluorométhyle ;
- c et q représentent indépendamment l'un de l'autre 2 ;

ainsi que leurs éventuels tautomères et sels d'addition à un acide ou une base, acceptables dans le domaine de l'agriculture.

[0017] À titre d'exemple, les composés de formule (I) suivants sont tout particulièrement préférés dans le cadre de la présente invention :

- Composé (Ia) : 2,6-dichloro-*N*-{[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl]méthyl}benzamide ;
- 5 • Composé (Ib) : *N*-{[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl]méthyl}-2-fluoro-6-nitrobenzamide ;
- Composé (Ic) : *N*-{[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl]méthyl}-2-méthyl-6-nitrobenzamide ;

ainsi que leurs éventuels tautomères et sels d'addition à un acide ou une base,  
10 acceptables dans le domaine de l'agriculture.

[0018] Parmi les composés de formule (II) définie ci-dessus, on peut citer par exemple l'acide phosphoreux lui-même (Composé IIa) et le fosetyl-Al (Composé IIb), c'est-à-dire l'éthyl hydrogène phosphonate d'aluminium tel que décrit dans "The Pesticide Manual", 11th edition, C D S Tomlin, British Crop Protection Council, page 629, n° 372.

[0019] De façon avantageuse, les compositions selon la présente invention comprennent le composé (Ia) ou le composé (Ib) ou le composé (Ic) avec le composé (IIa) ou le composé (IIb). Les compositions préférées de la présente invention comprennent le composé (Ia) avec le composé (IIb) ou le composé (IIa).

[0020] Ainsi, la présente invention concerne des compositions fongicides comprenant au moins un dérivé de pyridylméthylbenzamide de formule (I), tel que défini précédemment et au moins un composé (II) tel que défini précédemment, le rapport composé (I)/composé (II) étant compris entre 1/1 et 1/50, de préférence entre 1/5 et 1/25, de préférence encore entre 1/10 et 1/20, tout particulièrement 1/15.

[0021] Le rapport composé (I)/composé (II) est défini comme étant le rapport du poids de ces 2 composés. Il en est de même pour tout rapport de 2 composés chimiques, ultérieurement mentionné dans le présent texte, dans la mesure où une définition différente de ce rapport n'est pas expressément indiquée.

[0022] Il est bien entendu que les dites compositions fongicides peuvent renfermer un seul composé (I) ou plus d'un tel composé et/ou un seul composé (II) ou plus d'un tel composé, ainsi qu'un ou plusieurs autres composés fongicides, herbicides,

insecticides et/ou régulateurs de croissance des plantes, selon l'utilisation à laquelle elles sont destinées.

**[0023]** Ainsi les compositions fongicides selon la présente invention peuvent 5 également comprendre, par exemple, une ou plusieurs autres matières actives fongicides choisies parmi l'acibenzolar-S-méthyl, l'azoxystrobine, le bénalaxyl, le bénomyl, la blasticidine-S, le bromuconazole, le captafol, le captane, le carbendazim, la carboxine, le carpropamide, le chlorothalonil, les compositions fongicides à base de cuivre, les dérivés du cuivre tels que l'hydroxyde de cuivre et l'oxychlorure de 10 cuivre, la cyazofamide, le cymoxanil, le cyproconazole, le cyprodinyl, le dichloran, le dicloctimét, le diethofencarb, le difénoconazole, le diflumétorim, le diméthomorphe, le diniconazole, la discostrobine, le dodémorphe, la dodine, l'édifénphos, l'époxyconazole, l'éthaboxam, l'éthirimol, la famoxadone, la fénamidone, le fénarimol, le fenbuconazole, le fenchexamide, le fenpiclonil, la 15 fenpropidine, le fenpropimorphe, la ferimzone, le fluazinam, le fludioxonil, le flumétover, le fluquinconazole, le flusilazole, le flusulfamide, le flutolanol, le flutriafol, le folpel, le furalaxyl, le furametpyr, la guazatine, l'hexaconazole, l'hymexazol, l'imazalil, l'iprobénphos, l'iprodione, l'isoprothiolane, la kasugamycine, le krésoxim-méthyl, le mancozèbe, le manèbe, le méfénoxam, le mépanipyrim, le 20 métalaxyl et ses formes énantiomériques telles que le métalaxyl-M, le metconazole, le métiram-zinc, la métominostrobine, l'oxadixyl, le pefurazoate, le penconazole, le pencycuron, le phtalide, la picoxystrobine, le probénazole, le prochloraz, la procymidone, le propamocarbe, le propiconazole, la pyraclostrobine, le pyriméthanil, le pyroquilon, le quinoxifène, le silthiofam, le siméconazole, la spiroxamine, le 25 tébuconazole, le tétraconazole, le thiabendazole, la thifluzamide, le thiophanate, par exemple le thiophanate-méthyl, le thiram, le triadiméfon, le triadiménol, le tricyclazole, le tridémorphe, la trifloxystrobine, le triticonazole, les dérivés de la valinamide tels que, par exemple, l'iprovalicarb, la vinclozoline, le zinèbe et la zoxamide.

30

**[0024]** L'invention a pour autre objet un procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique sur le sol où poussent ou où sont susceptibles de pousser les végétaux, sur les feuilles et/ou les fruits des végétaux ou sur les semences des végétaux, une 35 quantité efficace (agronomiquement efficace) et non phytotoxique d'une composition fongicide selon l'invention.

[0025] Les compositions selon l'invention sont avantageuses pour lutter notamment contre le mildiou de la vigne, contre les mildious et les septoriose des cultures, comme les céréales, les cultures maraîchères (concombre ou pois par exemple), des solanées, telles que les pommes de terre ou les tomates.

5

[0026] Les compositions selon l'invention peuvent également être utilisées pour lutter contre d'autres maladies phytopathogènes des cultures bien connues de l'homme du métier qui a à sa disposition les composés de formule (I) et de formule (II).

10 [0027] Ces compositions améliorent généralement de façon notable les actions respectives et isolées du composé (I) et du composé (II) pour un certain nombre de champignons particulièrement nuisibles dans les cultures, notamment pour la vigne, plus particulièrement pour le mildiou de la vigne, tout en conservant une absence de phytotoxicité vis-à-vis de ces cultures. Il en découle donc une amélioration du spectre 15 d'activité et une possibilité de diminuer la dose respective de chaque matière active utilisée, cette dernière qualité étant particulièrement importante pour des raisons écologiques aisément compréhensibles.

20 [0028] Dans les compositions selon l'invention, le rapport composé (I)/composé (II) est avantageusement choisi de manière à produire un effet synergique. On entend par effet synergique notamment celui défini par Colby S.R., dans un article intitulé "Calcul des réponses synergiques et antagonistes des combinaisons herbicides", *Weeds*, (1967), 15, pages. 20-22.

25 [0029] Ce dernier article utilise la formule :

$$E = X + Y - \frac{XY}{100}$$

30 dans laquelle E représente le pourcentage attendu d'inhibition de la maladie pour l'association des deux fongicides à des doses définies (par exemple égales respectivement à x et y), X est le pourcentage d'inhibition observé de la maladie par le composé (I) à une dose définie (égale à x), Y est le pourcentage d'inhibition observé de la maladie par le composé (II) à une dose définie (égale à y). Lorsque le pourcentage d'inhibition observé de l'association est plus grand que E, il y a effet 35 synergique.

[0030] On entend également par effet synergique celui défini par l'application de la méthode de Tammes, "Isoboles, a graphic representation of synergism in pesticides", *Netherlands Journal of Plant Pathology*, 70(1964), pages 73-80.

5

[0031] Les domaines de rapport composé (I)/composé (II) indiqués ci-dessus ne sont nullement limitatifs de la portée de l'invention, mais sont plutôt cités à titre indicatif, l'homme du métier étant tout à fait en mesure d'effectuer des essais complémentaires pour trouver d'autres valeurs du rapport de doses de ces deux composés, pour 10 lesquels un effet synergique est observé.

[0032] Ainsi, les compositions selon l'invention, comprenant le composé (I) et le composé (II), permettent d'observer des propriétés synergiques tout à fait remarquables.

15

[0033] Selon une variante des compositions selon l'invention, le rapport composé (I)/composé (II) est avantageusement compris entre 1/5 et 1/30, de préférence entre 1/10 et 1/20.

20

[0034] D'une manière générale, les compositions selon l'invention ont montré de bons résultats lorsque le rapport composé (I)/composé (II) est égal ou voisin de 1/15.

25

[0035] L'invention comprend donc également les procédés de traitement des plantes contre les maladies phytopathogènes, caractérisés en ce que l'on applique une composition comprenant au moins un composé de formule (I) avec au moins un composé de formule (II). On peut également appliquer une composition contenant les deux matières actives, ou bien, soit simultanément soit successivement de manière à avoir l'effet conjugué, deux compositions contenant chacune l'une des deux matières actives.

30

[0036] Ces compositions recouvrent non seulement les compositions prêtes à être appliquées sur la culture à traiter au moyen d'un dispositif adapté, tel qu'un dispositif de pulvérisation, mais également les compositions concentrées commerciales qui doivent être diluées avant application sur la culture.

35

[0037] La présente invention fournit une méthode de lutte contre une grande variété de maladies phytopathogènes de cultures, notamment contre les septoriose et le mildiou. La lutte contre ces maladies peut être réalisée par application foliaire directe.

5

[0038] La présente invention fournit donc un procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les maladies phytopathogènes des cultures, qui comprend le traitement de la dite culture (par exemple par application ou par administration) avec une quantité efficace et non phytotoxique d'une association telle que définie précédemment. Par traitement de la culture, on entend une application ou administration d'une composition fongicide telle que décrite précédemment sur les parties aériennes des cultures ou sur le sol où elles poussent et qui sont infestées ou susceptibles d'être infestées par une maladie phytopathogène, telle que le mildiou ou la septoriose, par exemple. Par traitement de la culture, on entend également le traitement des produits de reproduction de la culture, tels que les semences ou les tubercules par exemple.

[0039] Les compositions décrites ci-après sont utilisées en général pour application à des végétaux en croissance, ou à des lieux où l'on fait pousser des cultures, ou à l'enrobage ou au pelliculage des semences.

[0040] Parmi les moyens appropriés pour appliquer les compositions selon l'invention, on peut citer, l'utilisation de poudres, de pulvérisations foliaires, de granulés, de brouillards ou de mousses, ou encore sous forme de suspensions de compositions finement divisées ou encapsulées ; pour les traitements des sols ou des racines par des imbibitions liquides, des poudres, des granulés, des fumées ou des mousses ; pour l'application aux semences des plantes, l'utilisation, comme agents de pelliculage ou d'enrobage des semences, de poudres ou de bouillies liquides.

[0041] Les compositions selon l'invention sont, de manière appropriée, appliqués à la végétation et en particulier aux feuilles infestées par les champignons phytopathogènes. Une autre méthode d'application des composés ou des compositions selon l'invention est l'addition d'une formulation contenant les matières actives, à l'eau d'irrigation. Cette irrigation peut être une irrigation au moyen d'arroseurs.

[0042] Les formulations convenables pour les applications des compositions selon l'invention comprennent les formulations convenables pour être utilisées sous forme de, par exemple, sprays, poudres, granulés, brouillards, mousses, émulsions ou autres.

5

[0043] Dans la pratique, pour la lutte contre les maladies phytopathogènes des cultures, une méthode, par exemple, consiste à appliquer aux plantes ou au milieu dans lequel elles poussent une quantité efficace d'une composition selon l'invention. Pour une telle méthode, les matières actives sont généralement appliquées sur le lieu 10 même où l'infestation doit être contrôlée, et ce à une dose d'efficacité comprise entre environ 5 g et environ 5000 g de matières actives, au total, par hectare de lieu traité. Dans des conditions idéales, selon la nature du champignon phytopathogène à traiter, une dose plus faible peut offrir une protection adéquate. Inversement, de mauvaises 15 conditions climatiques, des résistances ou d'autres facteurs peuvent requérir des doses de matières actives plus élevées.

[0044] Les doses d'utilisation efficaces des associations employées dans l'invention peuvent varier dans de grandes proportions, en particulier selon la nature des champignons phytopathogènes à éliminer ou le degré d'infestation, par exemple, des 20 plantes par ces champignons.

[0045] La dose optimale dépend habituellement de plusieurs facteurs, par exemple du type de champignon phytopathogène à traiter, du type ou du niveau de développement de la plante infestée, de la densité de végétation, ou encore de la 25 méthode d'application. Plus préférentiellement, une dose efficace de matières actives (I) et (II) est comprise entre environ 5 g/ha et environ 2000 g/ha.

[0046] Pour leur emploi dans la pratique, les compositions selon l'invention peuvent 30 être utilisées seules et peuvent aussi avantageusement être utilisées dans des formulations contenant l'une ou l'autre des matières actives ou encore les deux ensembles, en combinaison ou association avec un ou plusieurs autres composants compatibles qui sont par exemple des charges ou des diluants solides ou liquides, des adjutants, des tensioactifs, ou équivalents, appropriés pour l'utilisation souhaitée et qui sont acceptables pour des usages en agriculture. Les formulations peuvent être de 35 tout type connu dans le domaine et convenables pour l'application dans tous types de

plantations ou de cultures. Ces formulations qui peuvent être préparées de toute manière connue dans ce domaine, font de même partie de l'invention.

5 [0047] Les formulations peuvent aussi contenir d'autres types d'ingrédients tels que des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des huiles à pulvériser, des stabilisants, des conservateurs (en particulier des agents anti-moisissures), des agents séquestrants, ou autres, ainsi que d'autres ingrédients actifs connus possédant des propriétés pesticides (en particulier fongicides, insecticides, acaricides, nématicides) ou possédant des propriétés de régulateur de croissance des plantes. Plus généralement, les composés utilisés dans l'invention peuvent être combinés avec tous additifs solides ou liquides correspondants aux techniques de formulations usuelles.

10 15 [0048] En général, les formulations selon l'invention contiennent habituellement d'environ 0,05% à environ 99% (en poids) d'une ou plusieurs compositions selon l'invention, d'environ 1% à environ 95% d'une ou plusieurs charges solides ou liquides, et éventuellement, d'environ 0,1% à environ 50% d'un ou plusieurs autres composés compatibles, tels que des tensioactifs ou autres.

20 25 [0049] Dans le présent exposé, le terme "charge" signifie un composant organique ou inorganique, naturel ou synthétique, avec lequel les composants actifs sont combinés pour faciliter son application, par exemple, aux plantes, aux semences, ou au sol. Cette charge est par conséquent généralement inerte et elle doit être acceptable (par exemple acceptable pour des usages agronomiques, en particulier pour traiter les plantes).

30 [0050] La charge peut être solide, par exemple, argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, fertilisants solides (par exemple sels d'ammonium), minéraux naturels du sol, tels que kaolins, argiles, talc, chaux, quartz, attapulgite, montmorillonite, bentonite ou terres à diatomées, ou minéraux synthétiques, tels que silice, alumine, ou silicates, en particulier silicates d'aluminium ou de magnésium. Les charges solides convenables pour les granulés sont les suivantes : roches naturelles, pilées ou concassées, telles que calcite, marbre, pierre ponce, sépiolite, et dolomite ; granulés synthétiques de farines inorganiques ou organiques ; granulés de matériau organique tel que sciure, écorce de noix de coco, épi ou enveloppe de maïs ou tige de tabac ; kieselguhr, phosphate tricalcique, liège

en poudre, ou noir de carbone adsorbant ; polymères solubles dans l'eau, résines, cires ; ou fertilisants solides. De telles compositions peuvent, si on le désire, contenir un ou plusieurs agents compatibles comme les agents mouillants, dispersants, émulsifiants ou colorants qui lorsqu'ils sont solides peuvent aussi servir de diluants.

5

[0051] Les charges peuvent aussi être liquides, par exemple : eau, alcools, en particulier butanol ou glycol, ainsi que leurs éthers ou esters, en particulier l'acétate de méthylglycol ; cétones, en particulier acétone, cyclohexanone, méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone ou isophorone ; coupes de pétrole telles que hydrocarbures parafiniques ou aromatiques, en particulier xylènes ou alkylnaphtalènes ; huiles minérales ou végétales ; hydrocarbures aliphatiques chlorés, en particulier trichloroéthane ou chlorure de méthylène ; hydrocarbures aromatiques chlorés, en particulier chlorobenzènes ; solvants solubles dans l'eau ou fortement polaires tels que diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, N,N-diméthylacétamide, N-méthylpyrrolidone ; N-octylpyrrolidone, gaz liquéfiés ; ou autres, qu'ils soient pris séparément ou en mélange.

20

[0052] L'agent tensioactif peut être un agent émulsifiant, un agent dispersant, ou un agent mouillant, de type ionique ou non ionique ou un mélange de ces agents tensioactifs. Parmi ceux-ci, on utilise par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphtalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène avec des alcools gras ou des acides gras ou des esters gras ou des amines grasses, des phénols substitués (en particulier des alkylphénols ou des arylphénols), des esters-sels de l'acide sulfosuccinique, des dérivés de la taurine (en particulier des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de polycondensats d'oxyde d'éthylène avec des phénols, des esters d'acides gras avec des polyols, ou des dérivés fonctionnels sulfates, sulfonates ou phosphates des composés décrits ci-dessus. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement essentielle lorsque les matières actives et/ou la charge inerte sont seulement peu solubles ou non solubles dans l'eau et lorsque la charge de la dite composition à appliquer est de l'eau.

25

30

35

alcool polyvinyle ou acétate de polyvinyle, des phospholipides naturels, tels que céphalines ou lécithines, ou des phospholipides synthétiques peuvent être utilisés dans les formulations. Il est possible d'utiliser des colorants tels que des pigments inorganiques, tels que par exemple : oxydes de fer, oxydes de titane, ou Bleu de 5 Prusse ; matières colorantes organiques, telles que celles du type alizarines, azoïques, ou phtalocyanines métalliques ; ou des oligo-éléments tels que sels de fer, manganèse, bore, cuivre, cobalt, molybdène ou zinc.

10 [0054] Les formulations contenant les compositions de l'invention, qui sont employées pour lutter contre les champignons phytopathogènes des cultures, peuvent aussi contenir des stabilisants, d'autres agents fongicides, des insecticides, acaricides, nématicides, anti-helminthes ou anti-coccidoses, des bactéricides, des agents attractants ou répulsifs ou des phéromones pour les arthropodes ou les vertébrés, des désodorisants, des arômes, ou des colorants.

15 [0055] Ceux-ci peuvent être choisis à dessein pour améliorer la puissance, la persistance, la sécurité, le spectre d'action sur les champignons phytopathogènes des cultures ou pour rendre la composition capable d'accomplir d'autres fonctions utiles pour les surfaces traitées.

20 [0056] Pour leur emploi en agriculture, les compositions selon l'invention, sont par conséquent formulées sous des formes solides ou liquides variées.

25 [0057] Comme formulations solides, on peut citer les poudres pour poudrage (à teneur en matières actives pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, atomisation, compactage, imprégnation d'un support granulé, granulation à partir d'une poudre (la teneur en matières actives dans ces granulés étant entre 0,5 et 80% pour ces derniers cas).

30 [0058] Les compositions fongicides selon l'invention peuvent encore être utilisées sous forme de poudres pour poudrage ; on peut aussi utiliser des formulations comprenant 50 g de matières actives et 950 g de talc ; on peut aussi utiliser des formulations comprenant 20 g de matières actives, 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc ; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par 35 poudrage.

[0059] Comme formulations liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les concentrés émulsionnables, les émulsions, les suspensions concentrées, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser).

5

[0060] Les suspensions concentrées, applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et conduisant à une bonne bio-disponibilité de la ou des matière(s) active(s). Ces suspensions contiennent habituellement de 5 % à 75 % de matières actives, de préférence de 10 % à 25 %, de 10 0,5 à 75 % d'agents tensioactifs, de préférence de 5 % à 50 %, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des agents épaississants d'origine organique ou minérale, des agents anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des adhésifs, des conservateurs, comme par exemple le Proxel GXL®, des antigels et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel les matières actives sont peu ou pas solubles : certaines 15 matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau. Dans certains cas, et notamment pour les formulations destinées au traitement de semences, un ou plusieurs colorants pourront être ajoutés.

20 [0061] Pour les applications foliaires, le choix des tensioactifs est primordial pour assurer une bonne bio disponibilité de la ou des matière(s) active(s) ; ainsi, on utilisera de préférence une combinaison d'un tensioactif à caractère hydrophile (HLB > 10) et d'un tensioactif à caractère lipophile (HLB < 5). De telles combinaisons d'agents tensioactifs sont par exemples décrites dans la demande de brevet français non encore publiée n° 00 04015.

25

[0062] À titre d'exemple, voici 3 formulations possibles de type suspension concentrée, adaptées à différentes cultures :

30 **Exemple SC 1 (en g/kg):**

Cet exemple est plutôt adapté aux cultures monocotylédones (céréales, riz,.....)

35	- matières actives	150
	- tensioactif à caractère hydrophile (par exemple Rhodasurf 860P)	300
	- tensioactif à caractère lipophile (par exemple Plurafac LF 700)	150
	- phosphate de tristyrylphénol éthoxylé	50

	- antimousse	5
	- propylène glycol	30
	- aérosil 200	20
	- attagel 50	40
5	- eau (q.s.p. 1 kg)	255

**Exemple SC2 (en g/kg)**

Cet exemple est plutôt adapté aux cultures dicotylédones (vigne, arbre fruitier.....)

10	- matières actives	150
	- tensioactif à caractère hydrophile (par exemple Rhodasurf 860P)	150
	- phosphate de tristyrylphénol éthoxylé	50
	- antimousse	5
	- propylène glycol	30
15	- aérosil 200	20
	- attagel 50	40
	- eau (q.s.p. 1 kg)	555

**Exemple SC3 (en g/kg)**

20 Cet exemple est plus spécifiquement adapté au traitement de semences.

	- matières actives	50
	- tensioactif à caractère hydrophile (par exemple Rhodasurf 860P)	5
	- phosphate de tristyrylphénol éthoxylé	15
25	- antimousse	1
	- propylène glycol	30
	- colorant	20
	- rhodopol G	1,5
	- proxel GXL	1,5
30	- eau (q.s.p. 1 kg)	876

Pour réaliser ces formulations, on utilisera de préférence le mode opératoire suivant :

À la quantité d'eau nécessaire, au moyen d'un agitateur à turbine, on mélange les 35 tensioactifs sélectionnés (tensioactif à caractère hydrophile + tensioactif à caractère lipophile + phosphate de tristyrylphénol éthoxylé); après homogénéisation, on mélange

ensuite les autres constituants de la formule en dehors des matières actives.

On ajoute ensuite les matières actives et éventuellement l'épaississant d'origine minérale (aérosil 200 et attagel 50) afin d'obtenir un milieu de consistance visqueuse.

Le mélange obtenu est ensuite broyé au moyen d'une turbine broyeuse à grande vitesse puis d'un broyeur à billes jusqu'à obtenir un D50 de l'ordre de 1 à 3 µm et un D90 compris entre 3 et 8 µm.

Dans le cas où on n'a pas utilisé d'épaississant d'origine minérale, on rajoute ensuite l'épaississant d'origine naturelle (Rhodopol G) et on agite jusqu'à obtenir une viscosité adéquate.

[0063] Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de telle sorte qu'elles contiennent de 20 % à 95 % de matières actives, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 % à 30 % d'un agent mouillant, de 3 % à 20 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0,1 % à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc...

[0064] Pour obtenir les poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement les matières actives dans les mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses ; on peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration désirée et ces suspensions sont utilisables très avantageusement en particulier pour l'application par exemple sur les feuilles des végétaux ou sur les semences.

[0065] A titre d'exemple, voici diverses compositions de poudres mouillables (ou poudres à pulvériser) :

30 **Exemple PM 1**

- matières actives	50%
- alcool gras éthoxylé (agent mouillant)	2,5%
- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant)	5%
- craie (support inerte)	42,5%

**Exemple PM 2 :**

- matières actives	10%
- alcool synthétique oxo de type ramifié, en C13 éthoxylé par 8 à 10 oxyde d'éthylène	
5 (agent mouillant)	0,75%
- lignosulfonate de calcium neutre (agent dispersant)	12%
- carbonate de calcium (charge inerte)	q.s.p. 100 %

**Exemple PM 3 :**

10 Cette poudre mouillable contient les mêmes ingrédients que dans l'exemple précédent, dans les proportions ci-après :	
- matières actives	75%
- agent mouillant	1,50%
- agent dispersant	8%
15 - carbonate de calcium (charge inerte)	q.s.p. 100%

**Exemple PM 4 :**

- matières actives	90%
- alcool gras éthoxylé (agent mouillant)	4%
20 - phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant)	6%

**Exemple PM 5 :**

- matières actives	50%
- mélange de tensio-actifs anioniques et non ioniques (agent mouillant)	2,5%
25 - lignosulfonate de sodium (agent dispersant)	5%
- argile kaolinique (support inerte)	42,5%

[0066] Les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable selon l'invention, sont 30 comprises dans le cadre général de la présente invention. Les émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

[0067] Les compositions fongicides selon l'invention peuvent être formulées sous la 35 forme de granulés dispersables dans l'eau également compris dans le cadre de l'invention. Ces granulés dispersables, de densité apparente généralement comprise

entre environ 0,3 et 0,6 ont une dimension de particules généralement comprise entre environ 150 et 2000 et de préférence entre 300 et 1500 microns.

[0068] La teneur en matières actives de ces granulés est généralement comprise entre 5 environ 1% et 90%, et de préférence entre 25% et 90%. Le reste du granulé est essentiellement composé d'une charge solide et éventuellement d'adjuvants tensio-actifs conférant au granulé des propriétés de dispersibilité dans l'eau. Ces granulés peuvent être essentiellement de deux types distincts selon que la charge retenue est soluble ou non dans l'eau. Lorsque la charge est hydrosoluble, elle peut être minérale 10 ou, de préférence, organique. On a obtenu d'excellents résultats avec l'urée. Dans le cas d'une charge insoluble, celle-ci est de préférence minérale, comme par exemple le kaolin ou la bentonite. Elle est alors avantageusement accompagnée d'agents tensio-actifs (à raison de 2 à 20% en poids du granulé) dont plus de la moitié est, par exemple, constituée par au moins un agent dispersant, essentiellement anionique, tel 15 qu'un polynaphtalène sulfonate alcalin ou alcalino terreux ou un lignosulfonate alcalin ou alcalino-terreux, le reste étant constitué par des mouillants non ioniques ou anioniques tel qu'un alcoyle naphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux. Par ailleurs, bien que cela ne soit pas indispensable, on peut ajouter d'autres adjuvants tels que des agents anti-mousse.

20

[0069] Le granulé selon l'invention peut être préparé par mélange des ingrédients nécessaires puis granulation selon plusieurs techniques en soi connues (drageoir, lit fluide, atomiseur, extrusion, etc...). On termine généralement par un concassage suivi d'un tamisage à la dimension de particule choisie dans les limites mentionnées ci-dessus. On peut encore utiliser des granulés obtenus comme précédemment puis imprégnés avec une composition contenant les matières actives.

[0070] De préférence, il est obtenu par extrusion, en opérant comme indiqué dans les exemples ci-après.

30 **Exemple GD1 : Granulés dispersables**

Dans un mélangeur, on mélange 90 % en poids de matières actives et 10 % d'urée en perles. Le mélange est ensuite broyé dans un broyeur à broches. On obtient une poudre que l'on humidifie avec environ 8 % en poids d'eau. La poudre humide est extrudée dans une extrudeuse à rouleau perforé. On obtient un granulé qui est séché, 35 puis concassé et tamisé, de façon à ne garder respectivement que les granulés d'une dimension comprise entre 150 et 2000 microns.

**Exemple GD2 : Granulés dispersables**

Dans un mélangeur, on mélange les constituants suivants :

- matières actives	75%
5 - agent mouillant (alkylnaphtalène sulfonate de sodium)	2%
- agent dispersant (polynaphtalène sulfonate de sodium)	8%
- charge inerte insoluble dans l'eau (kaolin)	15%

[0071] Ce mélange est granulé en lit fluide, en présence d'eau, puis séché, concassé et tamisé de manière à obtenir des granulés de dimension comprise entre 0,15 et 10 0,80 mm.

[0072] Ces granulés peuvent être utilisés seuls, en solution ou dispersion dans de l'eau de manière à obtenir la dose cherchée. Ils peuvent aussi être utilisés pour préparer 15 des compositions avec d'autres matières actives, notamment fongicides, ces dernières étant sous la forme de poudres mouillables, ou de granulés ou suspensions aqueuses.

[0073] Les compositions fongicides selon l'invention contiennent habituellement de 20 0,5 à 95 % de la combinaison du composé (I) et du composé (II). Il peut s'agir de la composition concentrée c'est-à-dire du produit commercial associant le composé (I) et le composé (II). Il peut s'agir également de la composition diluée prête à être appliquée sur les cultures à traiter. Dans ce dernier cas la dilution à l'eau peut être effectuée soit à partir d'une composition concentrée commerciale renfermant le composé (I) et le composé (II) (ce mélange est appelé "prêt-à-l'emploi" ou encore 25 "ready mix", en langue anglaise), soit au moyen du mélange extemporané (appelé en anglais "tank mix") de deux compositions concentrées commerciales renfermant chacune le composé (I) et le composé (II).

[0074] L'invention a enfin pour objet un procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, 30 contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique aux végétaux à traiter une quantité efficace et non phytotoxique d'une composition fongicide selon l'invention.

[0075] Les champignons phytopathogènes des cultures qui peuvent être combattus 35 par ce procédé sont notamment ceux :

- du groupe des oomycètes :
  - du genre *Phytophthora* tel que *Phytophthora infestans* (mildiou des solanées, notamment de la pomme de terre ou de la tomate),
  - de la famille des Péronosporacées, notamment *Plasmopara viticola* (mildiou 5 de la vigne), *Plasmopara halstedii* (mildiou du tournesol), *Pseudoperonospora* sp (notamment mildiou des cucurbitacées et du houblon), *Bremia lactucae* (mildiou de la laitue), *Peronospora tabacinae* (mildiou du tabac), *Peronospora parasitica* (mildiou du chou), *Peronospora viciae* (mildiou du pois), *Peronospora destructor* (mildiou de l'oignon) ;
- 10 - du groupe des adéломycètes :
  - du genre *Alternaria*, par exemple *Alternaria solani* (alternariose des solanées, et notamment de la tomate et des pommes de terre ),
  - du genre *Guignardia*, notamment *Guignardia bidwelli* (black rot de la 15 vigne),
  - du genre Oïdium, par exemple oïdium de la vigne (*Uncinula necator*), oïdium des cultures légumières, par exemple *Erysiphe polygoni* (oïdium des crucifères), *Leveillula taurica*, *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuligena*, (oïdium des cucurbitacées, des composées, de la tomate), *Erysiphe communis* 20 (oïdium de la betterave et du chou), *Erysiphe pisi* (oïdium du pois, de la luzerne), *Erysiphe polyphaga* (oïdium du haricot et du concombre), *Erysiphe umbelliferarum* (oïdium des ombellifères, notamment de la carotte), *Sphaerotheca humuli* (oïdium du houblon) ;
- 25 - du groupe des champignons du sol :
  - du genre *Pythium* sp.,
  - du genre *Aphanomyces* sp., notamment *Aphanomyces euteiches* (pourridie du pois), *Aphanomyces cochlioides* (pourriture noire de la betterave).
- 30 [0076] Par l'expression "on applique aux végétaux à traiter", on entend signifier, au sens du présent texte, que les compositions fongicides objets de l'invention peuvent être appliquées au moyen de différents procédés de traitement tels que :
  - la pulvérisation sur les parties aériennes des dits végétaux d'un liquide comprenant une des dites compositions,
  - 35 - le poudrage, l'incorporation au sol de granulés ou de poudres, l'arrosage, autour des dits végétaux, et dans le cas des arbres l'injection ou le badigeonnage,

- l'enrobage ou le pelliculage des semences des dits végétaux à l'aide d'une bouillie comprenant une des dites compositions.

5 [0077] La pulvérisation d'un liquide sur les parties aériennes des cultures à traiter est le procédé de traitement préféré.

[0078] Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratifs de l'invention et ne la limitent en aucune façon.

10 [0079] Bien que l'invention ait été décrite en termes de nombreuses variantes préférées, l'homme du métier appréciera que de nombreuses modifications, substitutions, omissions et changements peuvent être faits sans se départir de l'esprit de celle-ci. Ainsi, il est bien entendu que la portée de la présente invention est limitée uniquement par la portée des revendications suivantes, ainsi que par leurs 15 équivalents.

Exemple : Essai d'une composition contre le mildiou de la vigne (*Plasmopara viticola* ; action préventive)

Protocole

20 On fait pousser des plants de vignes (var. Chardonnay) sur sol sablonneux dans des pots de plastique, avec un plant par pot. Les plants âgés de deux mois (6 à 7 feuilles développées) sont pulvérisés avec le composé (I) et le composé (II), soit seuls, soit en mélange.

25 Les matières actives fongicides, soit seules, soit en mélange, sont appliquées à une dose de 500 litres/ha.

Les rapports étudiés de composé (I)/composé (II) sont de 1/10, 1/15 et 1/20.

30 Trois jours après le traitement, chaque plant est inoculé par pulvérisation d'une suspension aqueuse de sporanges de *Plasmopara viticola* provenant de feuilles contaminées. La concentration de sporange est d'environ 100 000 unités par ml.

Après contamination, les plants sont incubés pendant deux jours à 18°C en atmosphère saturée, puis pendant 5 jours à environ 20°C avec une humidité relative de 90-100 %.

Sept jours après la contamination, les symptômes sont évalués en terme d'étendue de surface inférieure des feuilles qui sont infectées, par rapport aux plants non traités mais contaminés.

L'efficacité du traitement est calculée en utilisant la formule de Abbott suivante :

5

$$\text{Efficacité} = \frac{(\text{non - traité}) - \text{traité}}{\text{non - traité}} \times 100$$

Calcul et analyse

10 Les concentrations des fongicides seuls ou en mélange donnant 50%, 70% ou 90% d'efficacité pour chaque composant, dans le test approprié, sont déterminés en se basant sur le modèle de courbe sigmoïde dose/réponse et leurs intervalles de confiance correspondants. L'analyse des résultats est effectuée en utilisant le modèle de Tammes ou de Colby.

15 Essai sur composé (Ia) et composé (IIa) :

	Concentration (mg/l)	Efficacité %	Synergie (Colby)
Composé (Ia)	10	77	-
	100	100	-
Composé (IIa)	70	0	-
	105	0	-
	140	0	-
	700	4	-
	1050	50	-
	1400	52	-
	10 + 70 1/10	76	-1
Composé (Ia) + Composé (IIa) 1/15	100 + 700	100	0
	10 + 105 1/15	98	21
Composé (Ia) + Composé (IIa) 1/20	100 + 1050	100	0
	10 + 140 1/20	92	15
	100 + 1400	100	0

Témoin non traité : 52% de surface sporulée

Les compositions selon l'invention comprenant le composé (Ia) et le composé (IIa) dans le rapport 1/15, à des concentrations respectives de 10 et 105 g/l permettent de réduire considérablement les doses de matières actives pour obtenir une excellente efficacité. Ces mêmes compositions à ces mêmes doses montrent une forte synergie.

5

Essai sur composé (Ia) et composé (IIb) :

	Concentration (mg/l)	Efficacité %	Synergie (Colby)
Composé (Ia)	10	77	-
	100	100	-
Composé (IIb)	100	0	-
	150	0	-
	200	0	-
	1000	46	-
	1500	60	-
	2000	81	-
	10 + 100	92	15
Composé (Ia) + Composé (IIb) 1/10	100 + 1000	100	0
	10 + 150	100	23
Composé (Ia) + Composé (IIb) 1/15	100 + 1500	100	0
	10 + 200	98	12
Composé (Ia) + Composé (IIb) 1/20	100 + 2000	100	0

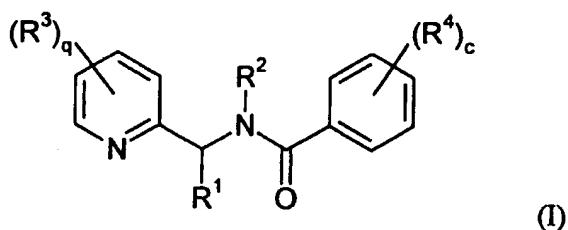
Témoin non traité : 52% de surface sporulée

10 Les compositions selon l'invention comprenant le composé (Ia) et le composé (IIb) dans le rapport 1/15, à des concentrations respectives de 10 et 150 g/l permettent de réduire considérablement les doses de matières actives pour obtenir une excellente efficacité. Ces mêmes compositions à ces mêmes doses montrent une forte synergie.

## REVENDICATIONS

5 1. Compositions fongicides comprenant :

a) au moins un dérivé de pyridylméthylbenzamide de formule (I) :



10 dans laquelle :

- $R^1$  est choisi parmi l'atome d'hydrogène, un radical alkyle éventuellement substitué et un radical acyle éventuellement substitué ;

- $R^2$  est choisi parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle éventuellement substitué ;

15  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, sont indépendamment choisis parmi un atome d'halogène, le radical hydroxy, le radical cyano, le radical nitro, le radical  $-SF_5$ , le radical trialkylsilyle, un radical amino éventuellement substitué, un radical acyle, et un groupement E, OE ou SE, dans lequel E est choisi parmi un radical alkyle, alkényle, alkynyle, cycloalkyle, cycloalkényle, aryle et hétérocyclique, chacun 20 d'eux pouvant être éventuellement substitué ;

- $c$  représente 0, 1, 2, 3 ou 4 ;

- $q$  représente 0, 1, 2, 3 ou 4 ;

ainsi que leurs éventuels isomères optiques et/ou géométriques, tautomères et sels d'addition à un acide ou une base, acceptables dans le domaine de l'agriculture ;

25

et

30 b) au moins un composé (II) qui est un dérivé de l'acide phosphoreux, ou l'acide phosphoreux lui-même ainsi que leurs sels alcalins, alcalino-terreux ou métalliques.

2. Compositions fongicides selon la revendication 1, caractérisées en ce que le composé (I) possède est l'une des caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, sont indépendamment choisis parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle éventuellement substitué ;
- $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, sont indépendamment choisis parmi un atome d'halogène, le radical hydroxy, le radical nitro, un radical amino éventuellement substitué, un radical acyle, et un groupement E, OE ou SE, dans lequel E est choisi parmi un radical alkyle, cycloalkyle, phényle et hétérocyclyle, chacun d'eux pouvant être éventuellement substitué ;
- c représente 0, 1, 2 ou 3 ;
- q représente 0, 1, 2 ou 3 ;

ainsi que leurs éventuels isomères optiques et/ou géométriques, tautomères et sels d'addition à un acide ou une base, acceptables dans le domaine de l'agriculture.

15

3. Compositions fongicides selon la revendication 1, caractérisées en ce que le composé (I) possède est l'une des caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, sont indépendamment choisis parmi l'atome d'hydrogène et un radical méthyle ou éthyle ;
- $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, sont indépendamment choisis parmi un atome d'halogène, le radical nitro, un radical amino éventuellement substitué et un radical alkyle, cycloalkyle, phényle ou hétérocyclyle, chacun d'eux pouvant être éventuellement substitué ;
- c représente 1 ou 2 ;
- q représente 1 ou 2 ;

ainsi que leurs éventuels isomères optiques et/ou géométriques, tautomères et sels d'addition à un acide ou une base, acceptables dans le domaine de l'agriculture.

30

4. Compositions fongicides selon la revendication 1, caractérisées en ce que le composé (I) possède est l'une des caractéristiques suivantes :

- $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun l'atome d'hydrogène ;
- $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, sont indépendamment choisis parmi un atome d'halogène, le radical nitro, un radical alkyle et le radical trifluorométhyle ;
- c et q représentent indépendamment l'un de l'autre 2 ;

ainsi que leurs éventuels isomères optiques et/ou géométriques, tautomères et sels d'addition à un acide ou une base, acceptables dans le domaine de l'agriculture.

5. Compositions fongicides selon la revendication 1, caractérisées en ce que le composé de formule (I) est choisi parmi :

- la 2,6-dichloro-*N*-{[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl] méthyl}benzamide,
- la *N*-{[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl]méthyl}-2-fluoro-6-nitrobenzamide, et
- la *N*-{[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl]méthyl}-2-mé-thyl-6-nitrobenzamide,

10 ainsi que leurs éventuels tautomères et sels d'addition à un acide ou une base, acceptables dans le domaine de l'agriculture.

6. Compositions fongicides selon la revendication 1, caractérisées en ce que le composé (II) est choisi parmi l'acide phosphoreux et le fosétyl-Al.

15

7. Compositions fongicides selon la revendication 1, caractérisées en ce que le composé (I) est choisi parmi la 2,6-dichloro-*N*-{[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl] méthyl}benzamide, la *N*-{[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl] méthyl}-2-fluoro-6-nitrobenzamide et la *N*-{[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl]méthyl}-2-mé-thyl-6-nitrobenzamide et le composé (II) est choisi parmi l'acide phosphoreux et le fosétyl-Al.

8. Compositions fongicides selon la revendication 7, caractérisées en ce que le composé (I) est la 2,6-dichloro-*N*-{[3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinyl] méthyl}benzamide et le composé (II) est le fosétyl-Al ou l'acide phosphoreux.

9. Compositions fongicides selon l'une des revendications précédentes, caractérisées en ce qu'elles comprennent au moins un composé de formule (I) et au moins un composé (II), le rapport composé (I)/composé (II) étant compris entre 1/1 et 1/50.

10. Compositions fongicides selon la revendication 9, caractérisées en ce que le rapport composé (I)/composé (II) est compris entre 1/5 et 1/25.

35 11. Compositions fongicides selon la revendication 10, caractérisées en ce que le rapport composé (I)/composé (II) est compris entre 1/10 et 1/20.

12. Compositions fongicides selon la revendication 1, caractérisées en ce que le rapport composé (I)/composé (II) est choisi de manière à produire un effet synergique.

5

13. Compositions fongicides synergiques selon la revendication précédente, caractérisées en ce que le rapport composé (I)/composé (II) est compris entre 1/10 et 1/20.

10 14. Compositions fongicides synergiques selon la revendication précédente, caractérisées en ce que le rapport composé (I)/composé (II) est égal ou voisin de 1/15.

15 15. Compositions fongicides selon l'une des revendications précédentes, caractérisées en ce qu'elles comprennent outre les composés (I) et (II) un support inerte convenable en agriculture et éventuellement un tensioactif convenable en agriculture.

20 16. Compositions fongicides selon l'une des revendications précédentes, caractérisées en ce qu'elles comprennent de 0,5 à 99 % de la combinaison du composé (I) et du composé (II).

25 17. Procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique sur le sol où poussent ou où sont susceptibles de pousser les végétaux, sur les feuilles et/ou les fruits des végétaux ou sur les semences des végétaux, une quantité efficace (agronomiquement efficace) et non phytotoxique d'une composition fongicide selon l'une des revendications 1 à 16.

30 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la composition fongicide est appliquée par pulvérisation d'un liquide sur les parties aériennes des cultures à traiter.

35 19. Procédé selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisé en ce que la quantité de composition fongicide correspond à une dose de composé (I) et de composé (II) comprise entre environ 5 et environ 2000 g/ha.

20. Procédé selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisé en ce que la culture traitée est la vigne.

5 21. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le champignon phytopathogène traité est le mildiou de la vigne.

22. Produit comprenant un composé de formule (I) et un composé de formule (II) en tant que préparation combinée pour utilisation simultanée, séparée ou séquentielle  
10 dans la lutte contre les champignons phytopathogènes des cultures en un lieu.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 20/00514A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A01N43/40 // (A01N43/40, 59:26, 57:12)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 42447 A (MOLONEY BRIAN ANTHONY ; SAVILLE STONES ELIZABETH ANNE (GB); AGREVO) 26 August 1999 (1999-08-26) & EP 1 056 723 A 6 December 2000 (2000-12-06) cited in the application -----	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 2002

Date of mailing of the international search report

06/08/2002

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
I /FR 20/00514

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9942447	A 26-08-1999	AU	2527199 A	06-09-1999
		BR	9908007 A	30-01-2001
		CA	2319005 A1	26-08-1999
		CN	1291187 T	11-04-2001
		CZ	20002993 A3	14-11-2001
		EP	1056723 A1	06-12-2000
		WO	9942447 A1	26-08-1999
		HU	0100817 A2	30-07-2001
		JP	2002503723 T	05-02-2002
		NO	20004159 A	17-10-2000
		PL	342376 A1	04-06-2001
		SI	20356 A	30-04-2001
		SK	12392000 A3	12-03-2001
		TR	200002395 T2	21-11-2000
		ZA	9901292 A	13-09-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

t de Internationale No  
.../FR 20/00514

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 A01N43/40 // (A01N43/40, 59:26, 57:12)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99 42447 A (MOLONEY BRIAN ANTHONY ; SAVILLE STONES ELIZABETH ANNE (GB); AGREVO) 26 août 1999 (1999-08-26) & EP 1 056 723 A 6 décembre 2000 (2000-12-06) cité dans la demande -----	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 mai 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/08/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Decorte, D

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

PCT/FR 20/00514

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9942447	A 26-08-1999	AU 2527199 A	06-09-1999
		BR 9908007 A	30-01-2001
		CA 2319005 A1	26-08-1999
		CN 1291187 T	11-04-2001
		CZ 20002993 A3	14-11-2001
		EP 1056723 A1	06-12-2000
		WO 9942447 A1	26-08-1999
		HU 0100817 A2	30-07-2001
		JP 2002503723 T	05-02-2002
		NO 20004159 A	17-10-2000
		PL 342376 A1	04-06-2001
		SI 20356 A	30-04-2001
		SK 12392000 A3	12-03-2001
		TR 200002395 T2	21-11-2000
		ZA 9901292 A	13-09-1999